

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO 04 MAR 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月18日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/022650 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 67/04, C08K 5/29, 9/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011454

(22) 国際出願日: 2003年9月8日 (08.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-261673 2002年9月6日 (06.09.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 田中 一也 (TANAKA,Kazuya) [JP/JP]; 〒526-0023 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP). 高木 潤 (TAKAGI,Juri) [JP/JP]; 〒526-0023 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

A1

(54) Title: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND FLAME-RETARDANT INJECTION MOLDING

WO 2004/022650

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物及び難燃性射出成形体

(57) Abstract: A flame-retardant resin composition which has flame retardancy imparted thereto and contains a lactic acid resin inhibited from decreasing in molecular weight; and a molding obtained from the resin composition. The flame-retardant resin composition comprises a resin composition containing a lactic acid resin as the main component and a surface-treated metal hydroxide, the amount of the surface-treated metal hydroxide being 50 to 150 parts by weight per 100 parts by weight of the lactic acid resin.

(57) 要約: 難燃性を付与すると共に、分子量の低下を抑制した乳酸系樹脂を含有する樹脂組成物、及びこの樹脂組成物から得られる成形体を提供するために、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物、及び表面処理を施した金属水酸化物を含有し、上記乳酸系樹脂100質量部に対して、上記表面処理を施した金属水酸化物を50~150質量部配合した難燃性樹脂組成物を用いる。

明細書

難燃性樹脂組成物及び難燃性射出成形体

技術分野

本発明は、難燃性樹脂組成物及びこれから射出成形した難燃性射出成形体に関する。

背景技術

プラスチックは、その優れた加工性や物性から、包装材、日用品、農業土木系資材、家電部品、自動車部品等に広く使用されている。その一方で、枯渇性資源である石油を原料としている点や、使用後廃棄されたときの廃棄物処理等が大きな社会問題になっている。

これらの問題を解決するために、植物由来の生分解性プラスチックが、実用化され始めている。代表的な製品例としては、ポリ乳酸があげられる。ポリ乳酸は、とうもろこしや砂糖大根を原料とし発酵を行って得られる乳酸を重合したプラスチックである。

ところが、ポリ乳酸は、包装材や日用品のような消費材として実用化された例は多数ある（特許文献1、特許文献2等参照）が、家電部品や自動車部品のような耐久材として高度な要求特性が求められる分野には、使用実績がほとんどない。

これは、家電部品や自動車部品として使用する場合に、日本工業規格（JIS）やUL（Under-writer Laboratory）規格に決められている難燃性規格を満たす必要があるが、ポリ乳酸及びポリ乳酸を含有する既知の組成物は、ほとんど難燃性を有さないため、上記規格を満たさないからである。

これに対し、特許文献3には、生分解性プラスチックに水酸化アルミニウム粉末又は水酸化マグネシウム粉末を添加する方法が開示され、難燃性が付与された樹脂が開示されている。

（特許文献1；特開平7-207041号公報、特許文献2；特開平7-308961号公報、特許文献3；特開平8-252823号公報。）

しかしながら、上記特許文献3において使用される生分解性プラスチックがポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルである場合、水酸化アルミニウム粉末や水酸化マグネシウム粉末等の水酸化物を添加すると、加水分解が生じてしまうため、特に、溶融コンパウンド中や溶融成形加工中に、大幅な分子量低下が起こりやすい。このため、得られる樹脂組成物や成形体に強度等の物性の低下が生じてしまい、実用には適さなくなってしまう。

そこで、この発明は、難燃性を付与すると共に、分子量の低下を抑制した乳酸系樹脂を含有する樹脂組成物、及びこの樹脂組成物から得られる成形体を提供することを目的とする。

この発明は、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物、及び表面処理を施した金属水酸化物を含有し、上記乳酸系樹脂100質量部に対して、上記表面処理を施した金属水酸化物を50～150質量部配合した難燃性樹脂組成物を用いることにより上記の課題を解決したのである。

金属水酸化物に表面処理を施すので、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物に混合させても、金属水酸化物が直接、樹脂組成物に接触するのを防止することができ、樹脂組成成分の加水分解を抑制し、分子量の低下を抑制することができる。

また、所定量の表面処理を施した金属水酸化物を含有させてるので、十分な難燃性を付与することができる。

この発明によれば、乳酸系樹脂が本来有している生分解性をほとんど損なうことなく、優れた難燃性、耐衝撃性、耐熱性を具備し、加水分解による分子量低下の抑制された射出成形体を得ることができる。

また、カルボジイミド化合物を加えることにより、難燃性射出成形体を現実に使用される際、例えば高温多湿等の過酷な条件にさらされた場合であっても、分子量保持を図ることができる。

さらに、無機フィラーを加えることにより、難燃性射出成形体の寸法安定性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

図1(a)は実施例及び比較例において、寸法安定性試験において作製した射出成形体の平面図、(b)は(a)の正面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明について詳細に説明する。

この発明にかかる難燃性樹脂組成物は、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物、及び表面処理を施した金属水酸化物を含有するものである。

上記乳酸系樹脂とは、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸である、ポリ(DL-

乳酸) やこれらの混合体、さらには、上記 L- 乳酸及び/又は D- 乳酸と、 α -ヒドロキシカルボン酸、又はジオール及びジカルボン酸との共重合体をいう。

このとき、乳酸系樹脂における乳酸の D L 構成は、L 体 : D 体 = 100 : 0 ~ 90 : 10、又は、L 体 : D 体 = 0 : 100 ~ 10 : 90 であることが好ましく、L 体 : D 体 = 100 : 0 ~ 94 : 6、又は、L 体 : D 体 = 0 : 100 ~ 6 : 94 であることがより好ましい。かかる範囲外では、得られる樹脂組成物を射出成形して得られる射出成形体の耐熱性が十分でない傾向にあり、用途が制限されることがある。

上記共重合体中の上記 L- 乳酸及び/又は D- 乳酸の含有量は、特に限定されないが、50 重量% 以上が好ましい。50 重量% 未満では、ポリ乳酸としての性質より、他の共重合成分の性質が表面に表れるからである。

上記ポリ (L- 乳酸)、ポリ (D- 乳酸) 又はポリ (D L- 乳酸) の代表的なものとしては、(株) 島津製作所製：ラクティシリー^ズ、三井化学 (株) 製：レイシアシリー^ズ、カーギル・ダウ社製：Nature Works シリーズ等があげられる。

上記共重合体に使用される上記の他のヒドロキシカルボン酸単位としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシn-酪酸、2-ヒドロキシ3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

上記共重合体に使用される上記脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等があげられる。また、上記共重合体に使用される上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

上記乳酸系樹脂の重合法としては、縮重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することができる。例えば、縮重合法では L- 乳酸、D- 乳酸等のモノマー原料、あるいはモノマー原料の混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持った乳酸系樹脂を得ることができる。

また、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。ラクチドには L- 乳酸の2量体である L- ラクチド、D- 乳酸の2量体である D- ラクチド、さらに L- 乳酸と D- 乳酸からなる D L- ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつ乳酸系樹脂を得ることができる。

さらに、耐熱性を向上させるなどの必要に応じ、少量共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸及び／又はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールを用いてもよい。

さらにまた、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を用いてもよい。

上記乳酸系樹脂の重量平均分子量の好ましい範囲としては、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。この範囲を下回る場合は実用物性がほとんど発現されず、上回る場合には、溶融粘度が高すぎて成形加工性に劣る傾向にある。

上記樹脂組成物は、上記乳酸系樹脂を主成分とする組成物である。この主成分とは、上記樹脂組成物中の上記乳酸系樹脂の含有割合が、50～100重量%のものをいう。50重量%より少ないと、上記乳酸系樹脂が主成分と言えなくなる。一方、上記樹脂組成物が上記乳酸系樹脂のみから構成されてもよいので、上記乳酸系樹脂の含有割合が100重量%であってもよい。

上記樹脂組成物は、上記の通り、上記乳酸系樹脂を含有するが、この乳酸系樹脂の他に、必要に応じて、乳酸系樹脂以外の樹脂を含有させてもよい。すなわち、上記樹脂組成物に含有される樹脂として、乳酸系樹脂と、乳酸系樹脂以外の樹脂とを混合させた混合樹脂を用いてもよい。

このような乳酸系樹脂以外の樹脂としては、ガラス転移温度（以下、「Tg」と略する。）が0℃以下であり、かつ、結晶融解温度（以下、「Tm」と略する。）が100℃以上である乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル又は芳香族脂肪族ポリエステル（以下、「脂肪族等ポリエステル1」と称する。）や、Tgが0℃以下であり、かつ、Tmが100℃未満である乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル又は芳香族脂肪族ポリエステル（以下、「脂肪族等ポリエステル2」と称する。）等があげられる。

上記脂肪族等ポリエステル1は、この発明にかかる難燃性樹脂組成物を後述する方法で射出成形する際、この射出成形時、又は射出成形後の熱処理時の変形防止をすると共に、実際に使用する際の耐熱性を向上させることができる。また、上記脂肪族等ポリエステル2は、難燃性樹脂組成物を後述する方法で射出成形して得られる射出成形体の耐衝撃性を向上させることができる。この脂肪族等ポリエステル1や脂肪族等ポリエステル2は、得られる難燃性樹脂組成物、及び難燃性樹脂組成物を用いて後述の方法で得られる難燃性射出成形体の目的に応じて、いずれか一方を、上記乳酸系樹脂に混合して用いてもよく、これらの両方を一緒に上記乳酸系樹脂に混合して用いてもよい。

上記脂肪族等ポリエステル1の配合量は、上記乳酸系樹脂100質量部に対して、20～60質量部が好ましい。かかる範囲を下回る場合、熱処理時の耐熱性改良効果が十分得られず、一方、かかる範囲を上回る場合、難燃性樹脂組成物を後述する方法で射出成形して得られる射出成形体の常温での弾性率が低下するため、上の耐熱性が低下する傾向にある。

上記脂肪族等ポリエステル2の配合量は、上記乳酸系樹脂100質量部に対して、10～60質量部配合することが好ましい。かかる範囲を下回る場合、耐衝撃性の改良効果が十分得られず、かかる範囲を上回る場合、成形体が過剰に軟質化するため、熱処理時、及び、実用時に問題を生じる傾向にある。

上記脂肪族等ポリエステル1や脂肪族等ポリエステル2として用いられる乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとしては、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル等が挙げられる。上記の脂肪族ポリエステルを上記の脂肪族等ポリエステル1や脂肪族等ポリエステル2として使用する場合、所定のT_g及びT_mを有する脂肪族ポリエステルをそれぞれ選択すればよい。

上記脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の中から、それぞれ1種類以上選んで縮重合して得られる。さらに、必要に応じてイソシアネート化合物等で鎖延長することにより、所望のポリマーを得ることができる。この具体的な例としては、昭和高分子（株）製：ビオノーレシリーズ、イレケミカル社製：Enpō1e等が挙げられる。

上記環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルは、環状モノマーであるε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン等の1種類以上を重合して得られる。この具体的な例としては、ダイセル化学工業（株）製：セルグリーンシリーズが挙げられる。

上記合成系脂肪族ポリエステルは、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等とを共重合して得られる。

上記脂肪族等ポリエステル1や脂肪族等ポリエステル2として用いられる芳香族脂肪族ポリエステルとしては、例えば、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、及び脂肪族ジオール成分からなる生分解性を有する芳香族脂肪族ポリエステルがあげら

れる。上記の芳香族脂肪族ポリエステルを上記の脂肪族等ポリエステル1や脂肪族等ポリエステル2として使用する場合、所定のT_g及びT_mを有する芳香族脂肪族ポリエステルをそれぞれ選択すればよい。

上記芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。さらに、脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。なお、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分あるいは脂肪族ジオール成分は、それぞれ2種類以上を用いることもできる。

この発明において、最も好適に用いられる芳香族ジカルボン酸成分はテレフタル酸であり、脂肪族ジカルボン酸成分はアジピン酸であり、脂肪族ジオール成分は1, 4-ブタンジオールである。

脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルが生分解性を有することが知られているが、芳香族脂肪族ポリエステルにおいて、生分解性を発現させるためには、芳香環の合間に脂肪族鎖が存在することが必要である。そのため、上記芳香族脂肪族ポリエステルの芳香族ジカルボン酸成分は、50モル%以下にすることが好ましい。

上記芳香族脂肪族ポリエステルの代表的なものとしては、ポリブチレンアジペートとテレフタレートの共重合体（BASF社製：Ecoflex）やテトラメチレンアジペートとテレフタレートの共重合体（Easman Chemicals製：Eastar Bio）等があげられる。

上記樹脂組成物に難燃性を付与する物質として、上記の表面処理を施した金属水酸化物が使用される。金属水酸化物自体は難燃性を付与するが、水酸化物であるため、ポリエステルを主体とする上記樹脂組成物を加水分解し、分子量の低下を生じさせる。これを抑制するため、上記金属水酸化物に表面処理を施し、金属水酸化物が上記樹脂組成物と直接接触するのを防止したのである。これにより、上記樹脂組成物の加水分解が抑制され、上記樹脂組成物と上記金属水酸化物との混練時や、得られる難燃性樹脂組成物の成形時における分子量の低下を抑制することができる。さらに、上記表面処理による難燃性の向上により、上記金属水酸化物の配合部数の減少を図ることができ、機械強度等の物性の低下を抑制することができる。

上記表面処理の方法としては、具体的には、表面処理剤によるコーティング処理があげられる。この処理法としては、具体的には、表面処理剤又はこれの溶融液若しくは溶解液を用いて、浸漬、分散、塗布、噴霧、ゾルーゲルコーティング等を行い、次いで乾燥させることにより、上記金属水酸化物の表面に表面処理剤のコーティング膜を形成する方法があげられる。さらに、重合性単量体等の表面処理剤の前駆体又はこれの溶融液若しくは溶解液を用いて、浸漬、分散、塗布、噴霧、ゾルーゲルコーティング等を行い、次いで、重合等の所定の反応を行い、そして、乾燥させることにより、上記金属水酸化物の表面に表面処理剤のコーティング膜を形成する方法等もあげることができる。

上記表面処理に使用される表面処理剤としては、高級脂肪酸、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーン化合物及び合成樹脂等があげられる。

また、上記高級脂肪酸としては、炭素数12以上の脂肪酸があげられ、具体例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等があげられる。

さらに、上記シリコーン化合物としては、シリコーンオイル、シリコーン樹脂等があげられる。

さらにまた、上記合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸メチル等のポリ(メタ)アクリル酸アルキル等があげられる。

上記表面処理に使用される表面処理剤の前駆体としては、主に重合性単量体があげられ、プロピレン、スチレン、(メタ)アクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸アルキル等があげられる。

上記金属水酸化物の具体例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カルシウム・アルミネート水和物、酸化スズ水和物、プロゴバイト等があげられる。

さらにまた、上記金属水酸化物に加えて、難燃助剤を配合することで、さらに難燃効率を向上させることができる。この難燃助剤の具体例としては、スズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、硝酸鉄、硝酸銅、スルfonyl酸金属塩などの金属化合物、赤リン、高分子量リン酸エステル、 fosfazene 化合物などのリン化合物、あるいは、PAN、シリコーン化合物などがあげられる。この中でも、環境等への影響を考慮に入れると、ホウ酸亜鉛を用いることが好ましい。

上記表面処理を施した金属水酸化物の配合量は、上記樹脂組成物中の上記乳酸系樹脂100質量部に対して、50～150質量部がよく、75～125質量部が好ましい。

50 質量部より少ないと、難燃性の付与効果が十分得られず、一方、150質量部より多いと、この表面処理を施した金属水酸化物と上記樹脂組成物との混練時、及び得られる難燃性樹脂組成物の射出成形時における分子量低下や機械強度等の物性低下が生じやすい。

この発明にかかる難燃性樹脂組成物の分子量の低下の抑制の程度は、樹脂組成物の分解率で測定することができる。この分解率は、上記樹脂組成物に上記金属水酸化物と混練する前の重量平均分子量 (M_w) と、上記難燃性樹脂組成物を射出成形後の M_w を測定し、下記の式で計算することにより、算出することができる。この分解率は、10%以下の場合が好ましく、8%以下がより好ましい。10%を越えると、強度等の物性の低下が生じ始めるので、好ましくない。なお、分解率0%が最も好ましい態様であるので、分解率が0%であってもよい。

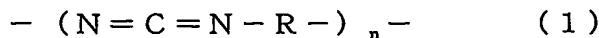
$$\text{分解率}(\%) = \{(\text{混練前の} M_w) - (\text{射出成形後の} M_w)\} / (\text{混練前の} M_w) \times 100$$

なお、 M_w の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) を用いて、溶媒：クロロホルム、溶液濃度：0.2 wt/vol %、溶液注入量：200 μ l、溶媒流速：1.0 ml/min、溶媒温度：40°Cで測定を行うことができる。また、乳酸系樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で算出することができる。

この発明にかかる難燃性樹脂組成物には、上記の樹脂組成物及び表面処理を施した金属水酸化物に加え、必要に応じて、上記難燃性樹脂組成物の分子量の保持を図る目的で、カルボジイミド化合物を含有させることができる。これは、上記難燃性樹脂組成物又はこの難燃性樹脂組成物を後述する方法で成形した難燃性射出成形体が高温多湿の条件下に放置されたときに、加水分解が生じたとき、生じるカルボン酸基が上記カルボジイミド化合物と反応して鎖延長反応を生じ、結果として分子量が保持されるためと考えられる。したがって、このカルボジイミド化合物を含有させることにより、後述する難燃性射出成形体を製造した後、現実に使用される際に、例えば高温多湿等の過酷な条件にさらされた場合であっても、分子量保持を図ることができる。

このカルボジイミド化合物の配合量は、上記難燃性樹脂組成物100質量部に対し、0.1～10質量部が好ましく、0.5～8質量部がより好ましい。かかる範囲を下回る場合は、分子量の低下抑制効果が十分発現せず、一方、上回る場合には、カルボジイミド化合物のブリードアウトによる、上記難燃性樹脂組成物から得られる成形体の外観不良や、可塑化による機械物性の低下が起こる傾向にある。また、上記難燃性樹脂組成物が有する生分解性やコンポスト分解性が損なわれることがある。

上記カルボジイミド化合物としては、下記一般式（1）の基本構造を有するものがあげられる。



（上記式において、nは1以上の整数を示す。Rはその他の有機系結合単位を示す。これらのカルボジイミド化合物は、Rの部分が、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかでもよい。）

なお、通常、nは1～50の間で適宜決められる。

このカルボジイミド化合物の具体例としては、ビス（プロピルフェニル）カルボジイミド、ポリ（4, 4'－ジフェニルメタンカルボジイミド）、ポリ（p-フェニレンカルボジイミド）、ポリ（m-フェニレンカルボジイミド）、ポリ（トリルカルボジイミド）、ポリ（ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド）、ポリ（メチル－ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド）、ポリ（トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド）等、及びこれらの単量体があげられる。これらのカルボジイミド化合物は、単独、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

この発明にかかる難燃性樹脂組成物には、上記の樹脂組成物及び表面処理を施した金属水酸化物等に加え、必要に応じて、上記樹脂組成物の成形時における寸法安定性、加熱時や経時変化時における収縮を抑制する目的で、無機フィラーを含有させることができる。

上記無機フィラーの具体例としては、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、ベントナイト、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、黒鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、硫酸バリウム、ホウ酸亜鉛、含水ホウ酸カルシウム、アルミナ、マグネシア、ウォラストナイト、ゾノトライド、セピオライト、ウィスカ、ガラス繊維、金属粉末、ビーズ、シリカバルーン、シラスバルーン、有機系バルーンなどが挙げられる。また、上記無機フィラー表面をチタン酸、脂肪酸、シランカップリング剤などで処理することにより樹脂との接着性を向上させ、無機フィラーの効果を向上させることが可能である。

この発明にかかる難燃性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、この発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、顔料、着色剤、滑剤、核剤、可塑剤等の添加剤を処方することができる。

次に、上記の難燃性樹脂組成物を用いての射出成形方法について説明する。

上記難燃性樹脂組成物は、上記の各種原料を混練可能な装置、例えば、射出成形機や

二軸押出機等に投入して、混練・混合することにより製造できる。そして、この難燃性樹脂組成物を射出成形することにより、射出成形体を製造することができる。

具体的には、上記の各種原料を射出成型機に直接投入して混合し、射出成形することにより、又は、ドライブレンドした上記の各種原料樹脂を、二軸押出機を用いてストランド形状に押出してペレットを作成した後、再度、射出成形機を用いて、必要に応じて他の原料も加えて射出成形することにより、難燃性射出成形体を製造することができる。

これらのいずれの方法においても、上記原料の分解による分子量の低下を考慮する必要があるが、均一に混合させるためには後者のペレット化を経由する製造法を選択することが好ましい。

まず、ペレットは、上記の乳酸系樹脂、脂肪族等ポリエステル1、脂肪族等ポリエステル2等を十分に乾燥して水分を除去した後、二軸押出機を用いて溶融混合し、ストランド形状に押出してペレットを作成する。乳酸系樹脂はL-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変化すること、上記の各種樹脂の混合の割合によって混合樹脂の融点が変化すること等を考慮して、溶融押出温度を適宜選択することが好ましい。実際には100～250℃の温度範囲が通常選択される。

次に、上記方法にて作成したペレットを十分に乾燥して水分を除去した後、必要に応じて、他の原料を加え、以下の方法で射出成形を行う。

この発明にかかる難燃性射出成形体は、特に限定されないが、代表的には熱可塑性樹脂用の一般射出成形法、ガスアシスト成形法及び射出圧縮成形法等の射出成形法によって得ることができる。その他、目的に合わせて、上記の方法以外でインモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORING等を採用することもできる。

用いられる射出成形装置は、一般射出成形機、ガスアシスト成形機及び射出圧縮成形機等と、これらに用いられる成形用金型及び付帯機器、金型温度制御装置及び原料乾燥装置等から構成される。

成形条件は射出シリンダー内の樹脂の熱分解を避けるため、溶融樹脂温度を170℃～210℃の範囲で成形する事が好ましい。170℃未満では、上記難燃性樹脂組成物が完全に溶解しない場合が多いため、均一な難燃性射出成形体が得られない場合があるからである。一方、210℃を超えると、上記難燃性樹脂組成物の加水分解による分子量の低下が激しくなる傾向にあるからである。

ところで、上記難燃性樹脂組成物中の無機フィラーが多いほど、得られる難燃性成形

体表面にフローマークが発生し易くなる。この場合、射出速度を、無機フィラーを配合しない上記難燃性樹脂組成物で射出成形したとき、得られる難燃性成形体表面にフローマークが発生しない射出速度より低速とすることが必要となる。無機フィラーの添加は、得られる難燃性成形体表面にフローマークを生じやすくするためである。

例えば、無機フィラーとしてタルクを15質量%含む上記難燃性樹脂組成物を肉厚2mmのプレート金型を備えたスクリュー径25mmの射出成形機で射出成形した場合、射出速度は30mm/sec以下でフローマークの無い成形体が得られた。未充填樹脂の場合は50mm/secでもフローマークは発生しなかった。

また、得られる難燃性成形体にヒケが発生がしやすい場合、保持圧力及び保持時間を十分に取る事が好ましい。例えば、保持圧力は30~100MPaの範囲、保持時間は成形体の形状や肉厚にもよるが、1~15secの範囲で適宜設定される。具体例としては、上記の肉厚2mmプレートを成形する場合は3sec前後が好ましい。

上記難燃性樹脂組成物を射出成形して難燃性射出成形体を得る場合において、難燃性射出成形体を非晶状態で得る場合は、成形サイクル（型閉～射出～保圧～冷却～型開～取出）における冷却時間を短くする点から、射出成形金型の温度をできるだけ低温とすることが好ましい。一般的には15°C~55°Cとするのが好ましく、チラーを用いることも望ましい。しかし、後に、結晶化時処理をする場合に生じやすい難燃性射出成形体の収縮、反り、変形等を抑えるためには、上記の射出成形金型の温度範囲内でより高温とすることが有利である。

一方、上記難燃性樹脂組成物を射出成形して難燃性射出成形体を得る工程において、用いる射出成形金型内で難燃性射出成形体の結晶化を生じさせる場合は、その射出成形金型を加熱して、溶融樹脂を充填した後、一定時間、この射出成形金型内で保持するのが好ましい。この射出成形金型の温度としては、60°C~130°Cが好ましく、70°C~90°Cがより好ましい。かかる温度を下回ると結晶化に長時間を要し、サイクルが長くなり過ぎる傾向にある。一方、上回る場合にはリリース時に変形を生じる傾向にある。

また、射出成形によって得られた難燃性射出成形体の耐熱性をさらに向上するためには、この難燃性射出成形体に熱処理を施し、結晶化を行ったり、結晶化を促進させたりすることが有効である。熱処理温度は、60~130°Cの範囲が好ましく、70~90°Cの範囲がより好ましい。熱処理温度が60°Cより低い場合、結晶化が十分に進行せず、一方、130°Cより高い場合は、成形体の冷却時において変形や収縮を生じる傾向にある。

また、加熱時間は、難燃性射出成形体の組成及び熱処理温度によって適宜決められるが、例えば、70℃の場合は15分～5時間熱処理を行うのが好ましい。また、130℃の場合は10秒～30分熱処理を行うのが好ましい。

上記の非晶状態の難燃性射出成形体を結晶化する方法や、結晶化した難燃性射出成形体の結晶化度をより上昇させる方法としては、射出成形後に射出成形金型の温度を上げ、射出成形金型内で結晶化させる方法、非晶状態の難燃性射出成形体又は結晶化した難燃性射出成形体を、射出成形金型から取り出した後、熱風、蒸気、温水、遠赤外線ヒーター、IHヒーター等で結晶化させたり、結晶化度を上昇させたりする方法があげられる。このとき、難燃性射出成形体を固定しなくてもよいが、この難燃性射出成形体の変形を防止するために、射出成形金型、樹脂型などで固定することが好ましい。また、生産性を考慮に入れると、梱包した状態で熱処理を行うことが好ましい。

この発明にかかる難燃性射出成形体の耐衝撃性は、JIS K-7110に基づくアイソット衝撃強度試験(23℃)において、5kJ/m²以上がよく、10kJ/m²以上が好ましい。5kJ/m²より小さいと、この難燃性射出成形体が脆くなり、家電業界において、十分に使用に耐えられないからである。

この発明にかかる難燃性射出成形体は優れた難燃性を備えるため、家電、OA(オフィスオートメーション)機器用の樹脂成形体や、その他の難燃性を要求される一般樹脂成形体等、従来から使用されている樹脂成形体と同様に使用することができる。さらに、廃棄後に生分解するため、この難燃性射出成形体は、環境対応型となる。

実施例

以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行い、算出した。

(1) 燃焼性(UL94)の評価

各実施例及び比較例で得られたペレットを東芝機械(株)製射出成形機 IS50E(スクリュー径25mm)を用い、L100mm×W10mm×t2mmの板材を射出成形した。この板材を用いて、Underwriters Laboratories社の安全標準UL94に従って測定を行い、以下の基準で燃焼性の評価を行った。

○：10秒以内に自消した。(実用可能)

×：10秒以内に自消せず、全焼した。(実用上、問題を生じる。)

(2) 分解率の測定

樹脂と金属水酸化物との混練、及び射出成型時における樹脂の分解性評価として、混練前の樹脂の重量平均分子量 (M_w)、及び、射出成形後の M_w を測定し、以下の式より分解率を算出した。分子量保持率は、10%以下を実用基準とした。

$$\text{分解率(\%)} = \{ (\text{混練前の } M_w) - (\text{射出成形後の } M_w) \} / (\text{混練前の } M_w) \times 100$$

なお、 M_w の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) を用いて、溶媒：クロロホルム、溶液濃度：0.2 wt/vol %、溶液注入量：200 μ l、溶媒流速：1.0 ml/min、溶媒温度：40°Cで測定を行い、ポリスチレン換算で、樹脂組成物の重量平均分子量を算出した。用いた標準ポリスチレンの重量平均分子量は、2000000、430000、110000、35000、10000、4000、600である。

(3) アイソット耐衝撃強度の測定

J I S K - 7110に基づいて、実施例及び比較例で得られた板材から1号A試験片を作成し、23°Cにおけるアイソット衝撃強度の測定を行った。アイソット衝撃強度は、5 kJ/m²を実用基準とした。

(4) 寸法安定性

東芝機械（株）製射出成形機「I S 5 0 E」を用いて、図1に示す電卓型非晶成形体を得た。この時の成形条件は、シリンダー温度195°C、金型温度25°C、射出圧力110 MPa、射出時間1.5 sec、保圧力80 MPa、保持時間3.0 sec、背圧10 MPa、スクリュー回転数110 rpmであった。

射出成形後に測定室内（温度23°C湿度50%RH）で成形体を状態調整し、図1に示す寸法を測定し、その後、指定された加熱条件（温度及び時間）でアニール処理を実施した。ただし、アニール処理には恒温恒湿オープンを用い、成形体に負荷のかからない状態で静置して行った。アニール処理後、直ちに成形体を取り出し測定室内で状態調整を行った。24時間、状態調整を行った後、再度XとYの寸法を測定し、アニール処理による収縮率を算出した。測定には三次元測定機を用いた。その結果を、下記の基準で評価した。

○：XとYの収縮率が共に、1.0%未満である。

△：X又はYの収縮率のいずれかが1.0%以上、2.0%未満である。

×：XとYの収縮率が共に2.0%以上である。

(5) 分子量保持率

カルボジイミド化合物添加による分子量保持率を下記の方法で算出した。すなわち、

実施例及び比較例で得られる板材を 85℃、80%RH の条件で湿熱試験を行い、100 時間経過後の分子量保持率を以下の式により算出した。

$$\text{分子量保持率 (\%)} = \{(\text{湿熱試験後のM}_w) / (\text{湿熱試験前のM}_w)\} \times 100$$

(実施例 1)

乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製 NatureWorks 4031D (L-乳酸 / D-乳酸 = 98.5 / 1.5、重量平均分子量 20 万、以下、「PLA」と略する。)、金属水酸化物化合物として石塚硝子工業(株)製:バイロライザー HG (ゾルーゲルプレガラスコーティング処理水酸化アルミニウム、以下、「難燃剤 1」と称する。)を用い、NatureWorks 4031D、及びバイロライザー HG を質量比 100 : 50 の割合でドライブレンドした後、三菱重工(株)製 40mmΦ 小型同方向二軸押出機を用いて 180℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。

得られたペレットを東芝機械(株)製射出成形機 IS50E (スクリュー径 25mm)を用い、L 100mm × W 100mm × t 4mm の板材 (UL 94 以外の試験用) と L 100mm × W 100mm × t 2mm の板材 (UL 94 の試験用) とを射出成形した。主な成形条件は以下の通り。

- 1) 温度条件: シリンダー温度 (195℃) 金型温度 (20℃)
- 2) 射出条件: 射出圧力 (115 MPa) 保持圧力 (55 MPa)
- 3) 計量条件: スクリュー回転数 (65 rpm) 背圧 (15 MPa)

次に、射出成形体をベーキング試験装置 (大栄科学精器製作所製: DKS-5S) 内に静置し、70℃で 3.5 時間熱処理を行った。得られた射出成形体の燃焼性 (UL 94)、分解率、及びアイソット耐衝撃強度の評価及び測定を行った。その結果を表 1 に示す。

(実施例 2)

PLA 及び難燃剤 1 を質量比 100 : 100 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表 1 に示す。

(実施例 3)

PLA 及び難燃剤 1 を質量比 100 : 150 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表 1 に示す。

(実施例 4)

金属水酸化物化合物として、協和化学工業(株)製:キスマ 5A (脂肪酸処理水酸化マグネシウム、以下、「難燃剤 2」と称する。)を用い、PLA 及び難燃剤 2 を質量比 1

00:100の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例5)

T_gが0℃以下、T_mが100℃以上である脂肪族ポリエステルとして、昭和高分子(株)製ビオノーレ1003(ポリブチレンサクシネート、以下、「ビオノーレ」と略する。)、T_gが0℃以下、T_mが100℃以下である芳香族脂肪族ポリエステルとして、BASF社製Ecoflex(テレフタル酸24モル%、アジピン酸26モル%、1,4-ブタンジオール50モル%、以下、「エコフレックス」と略する。)、無機フィラーとして日本タルク社製SG-95(タルク、以下、「タルク」と称する。)を用い、PLA、ビオノーレ、エコフレックス、タルク及び難燃剤1を質量比100:50:20:20:100の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例6)

PLA、ビオノーレ、エコフレックス、タルク及び難燃剤1を質量比100:20:10:10:100の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例7)

PLA、ビオノーレ、エコフレックス、タルク及び難燃剤を質量比100:60:40:40:100の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例8)

金属酸化物として、日本軽金属(株)製:エポキシシランカップリング処理BF013ST(水酸化アルミニウム、以下、「難燃剤3」と称する。)を用い、PLA及び難燃剤3を質量比100:100の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表1に示す。

表 1

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配合	PLA	100	100	100	100	100	100	100	100
	ピオノレ					50	20	60	
	エコフレックス					20	10	40	
	タルク					20	10	40	
	難燃剤1	50	100	150		100	100	100	
	難燃剤2				100				
	難燃剤3				100				100
UL 94		○	○	○	○	○	○	○	○
分解率 (%)		2	4	9	5	3	4	2	3
アイソット衝撃強度 (kJ/m ²)		10	7	5	7	16	14	24	8

(比較例 1)

PLAのみを用いて実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例 2)

PLA及び難燃剤1を質量比100:40の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例 3)

PLA及び難燃剤1を質量比100:160の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例 4)

PLA及び水酸化アルミニウム(ナカライトスク(株)製:試薬)を質量比100:100の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例 5)

PLA及び上記水酸化アルミニウムを質量比100:150の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例 6)

PLA 及び水酸化マグネシウム（ナカライトスク（株）製：試薬）を質量比 100 : 100 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表 2 に示す。

(比較例 7)

PLA 及び上記水酸化マグネシウムを質量比 100 : 150 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形体の作成、評価を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
配合	PLA	100	100	100	100	100	100	100
	難燃剤1		40	160				
	水酸化アルミニウム				100	150		
	水酸化マグネシウム						100	150
UL 94		×	×	○	×	○	×	○
分解率 (%)		1	1	12	62	88	60	85
アイソット衝撃強度 (kJ/m ²)		12	10	3	*1	*1	*1	*1

*1: 得られる成形体が脆いため、アイソット衝撃試験機にかけられなかった。

(比較例 8)

PLA、ビオノーレ、エコフレックス及び難燃剤 1 を質量比 100 : 50 : 20 : 100 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形体の作成を行った。実施例 5 の射出成形体と共に寸法安定性の評価を行った。その結果を表 3 に示す。

表 3

		実施例 5	比較例 8
配合	PLA	100	100
	ピオノーレ	50	50
	エコフレックス	20	20
	タルク	20	
	難燃剤1	100	100
	寸法安定性	○	×

(実施例 9)

カルボジイミド化合物として、ラインケミー社製：スタバクゾールP（ポリカルボジイミド）を用い、PLA、難燃剤1及びカルボジイミド化合物を質量比100:100:3の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形体の作成を行った。比較例2の射出成形体と共に分子量保持率の測定を行った。その結果を表4に示す。

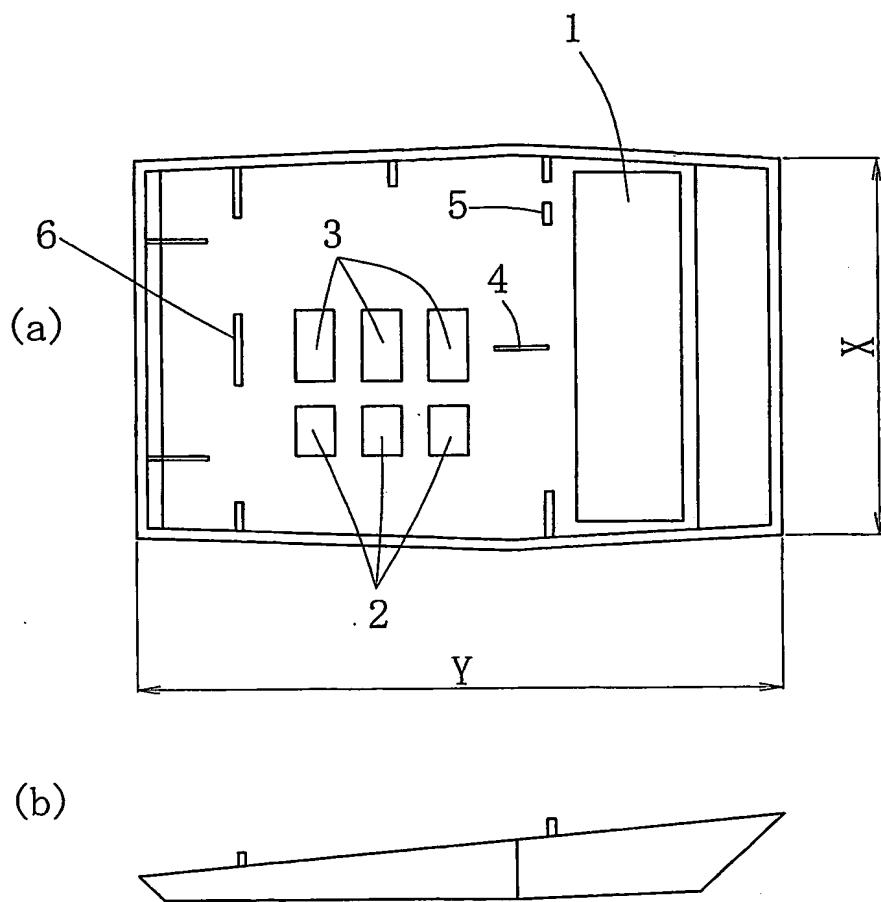
表 4

		実施例 8	比較例 2
配合	PLA	100	100
	難燃剤1	100	100
	カルボジイミド 化合物	3	
分子量保持率 (%)		93	20

請 求 の 範 囲

1. 乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物、及び表面処理を施した金属水酸化物を含有し、上記乳酸系樹脂 100 質量部に対して、上記表面処理を施した金属水酸化物を 50 ~ 150 質量部配合した難燃性樹脂組成物。
2. 上記表面処理に使用される表面処理剤が、高級脂肪酸、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーン化合物及び合成樹脂から選ばれる請求項 1 に記載の難燃性樹脂組成物。
3. 上記樹脂組成物は、上記乳酸系樹脂、ガラス転移温度 (Tg) が 0°C 以下であり、結晶融解温度 (Tm) が 100°C 以上である乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル又は芳香族脂肪族ポリエステル、及び、Tg が 0°C 以下であり、Tm が 100°C 未満である乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル又は芳香族脂肪族ポリエステルを含む混合樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の難燃性樹脂組成物。
4. 上記の樹脂組成物及び表面処理を施した金属水酸化物に加え、カルボジイミド化合物を含有させた請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。
5. 上記の樹脂組成物及び表面処理を施した金属水酸化物に加え、無機フィラーを含有させた請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。
6. 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物を射出成形してなる難燃性射出成形体。
7. 60°C ~ 130°C の範囲において結晶化させた請求項 6 に記載の難燃性射出成形体。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L67/04, C08K5/29, C08K9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L67/04Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-105298 A (Shimadzu Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Column 1, lines 2 to 12; column 3, line 49 to column 4, line 17; column 6, lines 10 to 15; column 10, 5th line from the bottom to 3rd line from the bottom (Family: none)	1,2,5-7 3,4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 26 September, 2003 (26.09.03)	Date of mailing of the international search report 14 October, 2003 (14.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C08L 67/04, C08K 5/29, C08K 9/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C08L 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-105298 A (株式会社島津製作所) 2002.04.10、第1欄第2-12行、第3欄第49行-第4欄第17行、第6欄第10-15行、第10欄下から第5行-下から第3行 (ファミリーなし)	1、2、5-7
A		3、4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26.09.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聰

4 J 9268



電話番号 03-3581-1101 内線 3456